

El método de Kohn-Sham

Jorge Garza

Departamento de Química
Área de Físicoquímica Teórica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

9 de agosto de 2018



Los teoremas de Hohenberg y Kohn

El número de electrones, N , y el potencial externo, $v(r)$, son las variables básicas dentro de la química cuántica. Por ejemplo, para encontrar la función de onda del estado basal, la energía

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (1)$$

se minimiza con respecto a Ψ . En esta ecuación

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

con

$$v(\vec{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{-Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|}. \quad (3)$$

Es evidente de estas ecuaciones que N y v determinan el hamiltoniano y con él las propiedades del estado basal a través de la ecuación de Schrödinger. Recordemos que la ecuación (1) se puede escribir como

$$E = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}), \quad (4)$$

Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

El potencial externo $v(\vec{r})$ es determinado, hasta una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.

No pueden existir dos potenciales $v(\vec{r})$, diferentes entre sí, que generen la misma densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.

Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

El potencial externo $v(\vec{r})$ es determinado, hasta una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.

No pueden existir dos potenciales $v(\vec{r})$, diferentes entre sí, que generen la misma densidad electrónica $\rho(\vec{r})$.

Primer teorema de Hohenberg y Kohn

Este teorema permite escribir a la energía como

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (5)$$

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}). \quad (6)$$

Definiendo al funcional de Hohenberg y Kohn (HK) como

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (7)$$

la energía toma la forma

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}). \quad (8)$$

Primer teorema de Hohenberg y Kohn

Este teorema permite escribir a la energía como

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (5)$$

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}). \quad (6)$$

Definiendo al funcional de Hohenberg y Kohn (*HK*) como

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (7)$$

la energía toma la forma

$$E_v[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}). \quad (8)$$

Primer teorema de Hohenberg y Kohn

Al funcional de HK también se le conoce como funcional universal ya que no tiene dependencia explícita en el potencial externo.

Es importante mencionar que este teorema asegura la existencia del funcional de HK pero de ninguna manera presenta una forma de como construirlo.

Primer teorema de Hohenberg y Kohn

Al funcional de HK también se le conoce como funcional universal ya que no tiene dependencia explícita en el potencial externo.

Es importante mencionar que este teorema asegura la existencia del funcional de HK pero de ninguna manera presenta una forma de como construirlo.

Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

El segundo teorema permite tener un esquema práctico para la búsqueda de la densidad electrónica de un sistema electrónico ya que establece un principio variacional. Este teorema asegura que

$$E_v [\rho_0] \leq E_v [\tilde{\rho}]. \quad (9)$$

Donde ρ_0 representa la densidad electrónica del estado basal y $\tilde{\rho}$ representa una densidad electrónica que cumple con

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0, \quad (10)$$

y

$$\int d\vec{r} \tilde{\rho}(\vec{r}) = N, \quad (11)$$

aunque no necesariamente corresponde a la densidad electrónica del estado basal.

Sistema de partículas independientes

El hamiltoniano de un sistema de partículas independientes se puede escribir como

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v_s(\vec{r}_i), \quad (12)$$

o también

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad (13)$$

con

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i). \quad (14)$$

Sistema de partículas independientes

Un determinante de Slater es la función de onda que representa correctamente este sistema y por lo tanto, la energía cinética es

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (15)$$

y la densidad electrónica se escribe como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (16)$$

Los orbitales que minimizan la energía deben cumplir con

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r})\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}). \quad (17)$$

- 1 Kohn y Sham usan como referencia un sistema de partículas independientes.

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (18)$$

$$\rho_{ref}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\omega \chi_i^*(\vec{x}) \chi_i(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{x}) \psi_i(\vec{x}). \quad (19)$$

Naturalmente, la energía cinética del sistema de referencia no representa a la energía cinética del estado basal, T , y por lo tanto existe la diferencia

$$\Delta T = T - T_s. \quad (20)$$

- 1 Kohn y Sham usan como referencia un sistema de partículas independientes.

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (18)$$

$$\rho_{ref}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int d\omega \chi_i^*(\vec{x}) \chi_i(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{x}) \psi_i(\vec{x}). \quad (19)$$

Naturalmente, la energía cinética del sistema de referencia no representa a la energía cinética del estado basal, T , y por lo tanto existe la diferencia

$$\Delta T = T - T_s. \quad (20)$$

- 2 La interacción electrón-electrón, del funcional de Hohenberg y Kohn, se divide en dos partes:

$$V_{ee}^{coul} = J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (21)$$

y una parte no coulombica.

Con estos elementos, el funcional universal de Hohenberg y Kohn toma la forma

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee} = \Delta T + T_s + J[\rho] + V_{ee}^{no-coul}. \quad (22)$$

- 3 Se define al funcional de intercambio y correlación como

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T + V_{ee}^{no-coul} = T - T_s + V_{ee} - J. \quad (23)$$

De esta manera, el funcional universal de Hohenberg y Kohn, dentro del contexto de Kohn-Sham, tiene la forma

$$F[\rho] = T_s + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (24)$$

y la energía total del sistema, E_{KS} , tiene la expresión

$$E_{KS}[\rho] = T_s + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}). \quad (25)$$

- 4 El funcional de intercambio y correlación debe ser tal que la densidad electrónica que minimiza a la energía de Kohn y Sham es igual a la densidad electrónica del estado basal.

Los orbitales que minimizan la energía deben de satisfacer

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \right) \chi_i(\vec{x}) = \epsilon_i \chi_i(\vec{x}), \quad (26)$$

o también,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^{effect}(\vec{r}) \right) \chi_i(\vec{x}) = \epsilon_i \chi_i(\vec{x}). \quad (27)$$

Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Una forma de aproximar al funcional de intercambio y correlación es suponer que esta cantidad se puede dividir en dos contribuciones, en intercambio y en correlación, esto es

$$E_{xc} = E_x + E_c. \quad (28)$$

Para el intercambio ya conocemos la expresión de Hartree-Fock, que en el contexto de Kohn-Sham se le conoce como el intercambio exacto. Partiendo de la expresión del intercambio exacto y evaluándola para el gas de electrones (ondas planas) se obtiene

$$E_x = -c_x \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{4/3}. \quad (29)$$

Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Una forma de aproximar al funcional de intercambio y correlación es suponer que esta cantidad se puede dividir en dos contribuciones, en intercambio y en correlación, esto es

$$E_{xc} = E_x + E_c. \quad (28)$$

Para el intercambio ya conocemos la expresión de Hartree-Fock, que en el contexto de Kohn-Sham se le conoce como el intercambio exacto. Partiendo de la expresión del intercambio exacto y evaluándola para el gas de electrones (ondas planas) se obtiene

$$E_x = -c_x \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{4/3}. \quad (29)$$

Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Un paso más allá de LDA es tratar de considerar la no localidad de la densidad electrónica, esto es, suponer que localmente la densidad electrónica ya no es constante.

Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) propusieron un funcional de intercambio de la forma

$$E_x^{PBE} = \int d\mathbf{r} \rho \epsilon_x^{unif}(\rho) F_x(s) \quad (30)$$

con

$$\epsilon_x^{unif} = -(3k_f/4\pi), \quad (31)$$

$$k_f = (3\pi^2\rho)^{1/3}, \quad (32)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho}, \quad (33)$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad (34)$$

con $\mu = 0,21951$, $\kappa = 0,804$. Lo importante de esta propuesta es que los parámetros μ y κ son obtenidos de primeros principios, tendiendo así un funcional libre de parámetros de ajuste.



Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Para la energía de correlación, por parte del gas de electrones, Ceperley y Alder realizaron cálculos Monte Carlo para estimar la energía de correlación de este sistema.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \rightarrow \text{Energía de correlación} \rightarrow \text{tabla de datos}$$

A partir de esta tabla de datos se han hecho parametrizaciones para obtener una expresión de $E_c[\rho]$. Una de esas parametrizaciones fue propuesta por Vosko, Wilk y Nusair dando origen al funcional de correlación VWN.

Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Colle y Salvetti encontraron una expresión en términos de la matriz de densidad reducida de segundo orden de Hartree-Fock,

$$E_c = -4a \int d\mathbf{r} \frac{\rho_2^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \left(\frac{1 + b\rho^{-8/3} [\nabla_s^2 \rho_2^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{s})]_{s=0} e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} \right), \quad (35)$$

con $a = 0,049$, $b = 0,132$, $c = 0,2533$ y $d = 0,349$. En esta expresión $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ y $\mathbf{s} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$.

Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Lee, Yang y Parr aproximaron la expresión anterior, escribiendo a ρ_2^{HF} en términos de $\rho(\mathbf{r})$ y de sus primeras dos derivadas. Para el caso de capa cerrada se tiene

$$E_c^{LYP} = -a \int d\mathbf{r} g(\rho) \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} [C_F \rho^{5/3} - 2t_W + (\frac{1}{9}t_W + \frac{1}{18}\nabla^2\rho)] \right\},$$

con

$$g(\rho) = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (36)$$

$$t_W(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho(\mathbf{r}). \quad (37)$$

Debido a los apellidos de los autores a este funcional se le conoce como LYP.

Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Otra aproximación al funcional de intercambio y correlación se escribe como

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r} \rho \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta, \tau_\alpha, \tau_\beta), \quad (38)$$

con

$$\tau_\sigma = \sum_{i=1}^{\text{ocupados}} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (39)$$

representando esta cantidad la densidad de energía cinética de Kohn y Sham. Estos funcionales dependen explícitamente en los orbitales y no solamente de la densidad y su gradiente. A este tipo de funcionales se les conoce como meta-GGA. Dentro de esta categoría el funcional más representativo es el diseñado por Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria (TPSS)



Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación de Kohn-Sham

Funcionales de intercambio híbridos

$$E_x^{Hyb} = E_x^{PBE} + \alpha(EE - E_x^{PBE}), \quad (40)$$

$\alpha = 0,25 \rightarrow \text{PBE0}$.

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{EE} + (1 - a)E_x^{LDA} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + c\Delta E_c^{PW91}. \quad (41)$$

Funcionales del grupo del profesor Truhlar: M05, M06, M05-2X, M06-2X..